

B 12

51

Int. Cl. 2:

C 07 D 493/10

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

B 41 M 5/12

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 37 207 A 1

11

# Offenlegungsschrift 27 37 207

20

Aktenzeichen:

P 27 37 207.2

22

Anmeldetag:

18. 8. 77

23

Offenlegungstag:

1. 3. 79

31

Unionspriorität:

42 43 51

—

54

Bezeichnung:

Farbbildner für Kopierverfahren

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

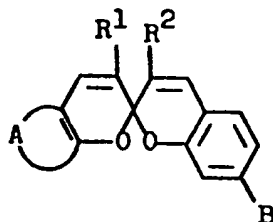
Erfinder:

Baumann, Hans, Dipl.-Chem. Dr., 6706 Wachenheim;  
Oberlinner, Andreas, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen

DE 27 37 207 A 1

## Patentansprüche

## 1. Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

A den Rest eines ankondensierten Benzolrings, der gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Nitro, Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonyl substituiert ist,

oder einen in 2,1-Stellung ankondensierten Naphthalinring, der gegebenenfalls durch Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiert ist,

R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkyl, Phenyl, das gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Chlor oder Brom substituiert ist, oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenalkyl und

R<sup>2</sup> Wasserstoff

oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen eine Trimethylenbrücke, in der gegebenenfalls ein, zwei oder drei H-Atome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl substituiert sind, und

B N-Morpholinyl, das gegebenenfalls durch ein oder zwei Methyl substituiert ist, N-Thiomorpholinyl-S-dioxid, N-(N'-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl)piperazinyl oder N-Isoindolinyl bedeuten.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in

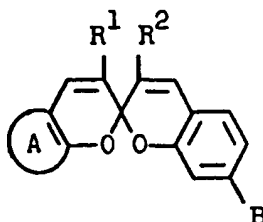
2737207

der Formel B N-Morpholinyl bedeutet.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, wobei in der Formel  $R^1$   $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl,  $R^2$  Wasserstoff und B N-Morpholinyl bedeuten und A die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.
4. Verbindungen gemäß Anspruch 1, wobei in der Formel  $R^1$   $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl,  $R^2$  Wasserstoff, A den ankondensierten unsubstituierten Rest eines Benz- oder 2,1-Naphthalinringes und B N-Morpholinyl bedeuten.
5. Verwendung der Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als Farbbildner für druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien.

Farbbildner für Kopierverfahren

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

A den Rest eines ankondensierten Benzolringes, der gegebenenfalls durch  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy, Nitro, Chlor, Brom oder  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkoxycarbonyl substituiert ist,

oder einem in 2,1-Stellung ankondensierten Naphthalinring, der gegebenenfalls durch Chlor, Brom oder  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkoxycarbonyl substituiert ist,

$R^1$   $C_1$ - bis  $C_{16}$ -Alkyl, Phenyl, das gegebenenfalls durch  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy, Chlor oder Brom substituiert ist, oder  $C_7$ - bis  $C_{10}$ -Phenalkyl und

$R^2$  Wasserstoff

oder

$R^1$  und  $R^2$  zusammen eine Trimethylenbrücke, in der gegebenenfalls ein, zwei oder drei H-Atome durch  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl substituiert sind,

B N-Morpholinyl, der gegebenenfalls durch ein oder 2 Methyl substituiert ist, N-Thiomorpholinyl-S-dioxid, N-( $N'$ - $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl)piperazinyl oder N-Isoindolinyl

bedeuten.

Die Spirodipyrane der Formel I sind schwach farbige bis farblose Verbindungen, deren Lösungen in einem inerten, organischen Lösungsmittel in Kontakt mit elektronenanziehenden Substanzen rotviolette bis blaue Färbungen geben. Typische Beispiele für Elektronenakzeptorsubstanzen sind Carbon- oder Mineralsäuren, Kaolin, Bentonit, aktivierter Ton, Aluminiumsilikat, Attapulgit oder jeder beliebige Ton, sauer reagierende polymere Materialien wie Kondensationsprodukte

2737207

aus Phenolen und/oder Phenolsulfonsäuren, ferner Metalloxide oder -salze wie Zinkoxid, Aluminiumoxid, Zinkchlorid, Eisenstearat oder Cobaltnaphthenat.

Aufgrund dieser Eigenschaften sind die neuen Verbindungen der Formel I als Farbbildner für druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien oder Kopiermaterialien geeignet.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I haben in druckempfindlichen Durchschreibesystemen den Vorteil, daß die Farbbildner auf nicht beschichtetem Streichrohpapier praktisch keine Tendenz zur Farbbildung zeigen. Beim Durchschreiben entsteht daher auf der Rückseite des mit dem Farbbildner beschichteten Deckblattes keine Spiegelschrift. Aus dem gleichen Grund erfolgt bei ungewollter Zerstörung der Kapseln keine Verschmutzung (Anfärbung) der Seite des Blattes, welche die Mikrokapselschicht trägt.

Vorteilhaft ist es, die erfindungsgemäßen Verbindungen in bekannter Weise in organischen Lösungsmitteln wie Chlorparaffinen, halogeniertem oder teilhydriertem Biphenyl, Alkylbenzol, Alkyl-naphthalin, alkylisiertem Dibenzylbenzol, Paraffinöl, Mineralöl oder auch in üblichen Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol, in Form einer Lösung oder Suspension in Mikrokapseln einzuschließen und damit die Papieroberfläche zu beschichten. In Kontakt mit elektronenanziehenden Materialien entsteht dann bei entsprechendem Schreib- oder Typendruck ein Schriftbild in rotvioletter bis blauer Farbe.

Geeignete Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln sind z.B. in den US-PS 2 800 457 und 2 800 458 und in der DT-PS 21 19 933 beschrieben.

Da die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) auch in wäßriger Suspension stabiler sind als Farbbildner, die Dialkylaminogruppen enthalten, erhält man mit ersteren praktisch farblose Mikrokapseldispersionen.

Man kann die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I

2737207

auch nach dem in der US-PS 3 103 404 beschriebenen Verfahren in Wachs oder Öl-Wachsmischungen fein verteilen und mit diesen Mischungen Träger, wie Folien oder Papier beschichten. Man erhält druckempfindliche Materialien, die zum Durchschreiben auf mit Elektronenakzeptorsubstanzen beschichteten Papieren geeignet sind und die nach Gebrauch wie Kohlepapier entfernt werden.

Als Substituenten am ankondensierten Phenylrest kommen außer den bereits genannten im einzelnen z.B. in Betracht:

$C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl; Isopropyl, n-Propyl, Isobutyl, sec. Butyl, tert. Butyl, insbesondere Methyl oder Äthyl;  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy: Isopropoxy, Propoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, vorzugsweise Methoxy oder Äthoxy;  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkoxycarbonyl; n-Hexoxycarbonyl vorzugsweise  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxycarbonyl, wie Methoxy-, Äthoxy-, n-Propoxy-, Isopropoxy-, n-Butoxy-, Isobutoxy, tert. Butoxy oder sec. Butoxycarbonyl.

Am ankondensierten 2,1-Naphthalinsystem kommen neben Chlor und Brom die vorstehend genannten  $C_1$ - bis  $C_6$ -, vorzugsweise  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxycarbonylgruppen in Betracht.

Für A sind der unsubstituierte ankondensierte Benzol- und 2,1-Naphthalinrest besonders bevorzugt.

Für  $R^1$  sind als  $C_1$ - bis  $C_{16}$ -Alkyl z.B. zu nennen: Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec. Butyl, Isobutyl, tert. Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, n-Hexyl, n-Nonyl, 1-Nonyl, n-Octyl, 1-Octyl, n-Decyl, 1-Decyl, n-Dodecyl, 1-Dodecyl, n-Hexadecyl. Von diesen sind  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl bevorzugt.

Als gegebenenfalls substituiertes Phenyl kommen neben dem unsubstituierten Phenyl z.B. im einzelnen in Betracht:  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxyphenyl, wie Butoxy oder Propoxyphenyl, Methoxy und Äthoxyphenyl;  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylphenyl wie Isobutylphenyl; tert. Butylphenyl, sec. Butylphenyl, Propylphenyl, Isopropylphenyl, Äthyl- und Methylphenyl; Chlorphenyl, Bromphenyl.

Als Phenalkylreste sind für  $R^1$  z.B. zu nennen:

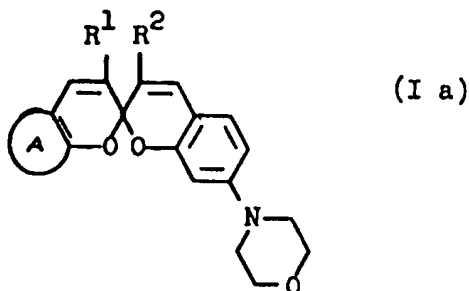
Benzyl,  $\beta$ -Phenyläthyl,  $\beta$ -Phenylpropyl,  $\gamma$ -Phenylpropyl,  $\gamma$ -Phenylbutyl und  $\delta$ -Phenylbutyl.

Von den für  $R^1$  genannten Resten sind  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, Methoxyphenyl, Äthoxyphenyl, Äthylphenyl, Methylphenyl und Chlorphenyl bevorzugt, ganz besonders bevorzugt ist für  $R^1$   $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl.

Als Trimethylengruppen sind für  $R^1$  und  $R^2$  im einzelnen z.B. zu nennen: Trimethylen,  $\alpha, \gamma, \gamma$ -Trimethyltrimethylen,  $\beta$ -tert. Butyltrimethylen,  $\beta$ -n-Octyltrimethylen,  $\beta$ -n-Dodecyltrimethylen,  $\beta$ -n-Nonyltrimethylen.

Für B ist N-Morpholinyl und N-Isoindolinyl bevorzugt.

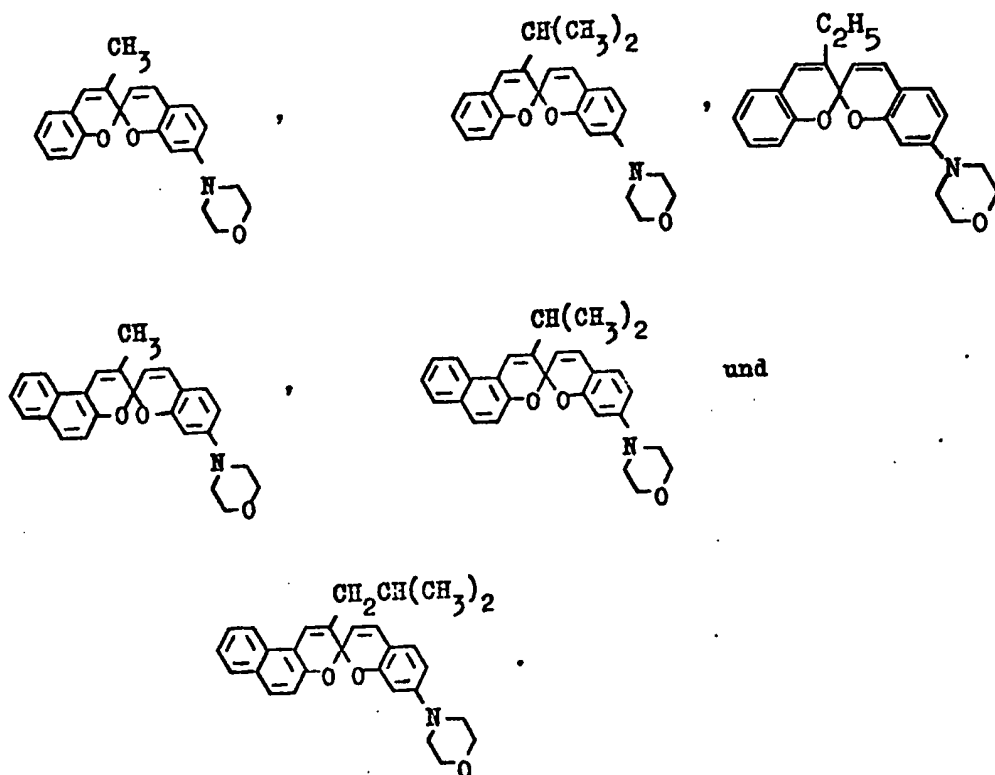
Für die Verwendung als Farbbildner sind aus anwendungstechnischen Gründen Spirodipyrane der Formel



bevorzugt, in der  $R^1$ ,  $R^2$  und A die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben.

Aus technischen Gründen sind Verbindungen der Formel Ia bevorzugt, in denen  $R^2$  für Wasserstoff und  $R^1$  für  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl stehen. Aus diesem Grunde sind insbesondere Verbindungen der Formel Ia bevorzugt, in der  $R^2$  für Wasserstoff,  $R^1$  für  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl und A für den unsubstituierten Rest eines ankondensierten Benz- oder 2,1-Naphthalinringes steht.

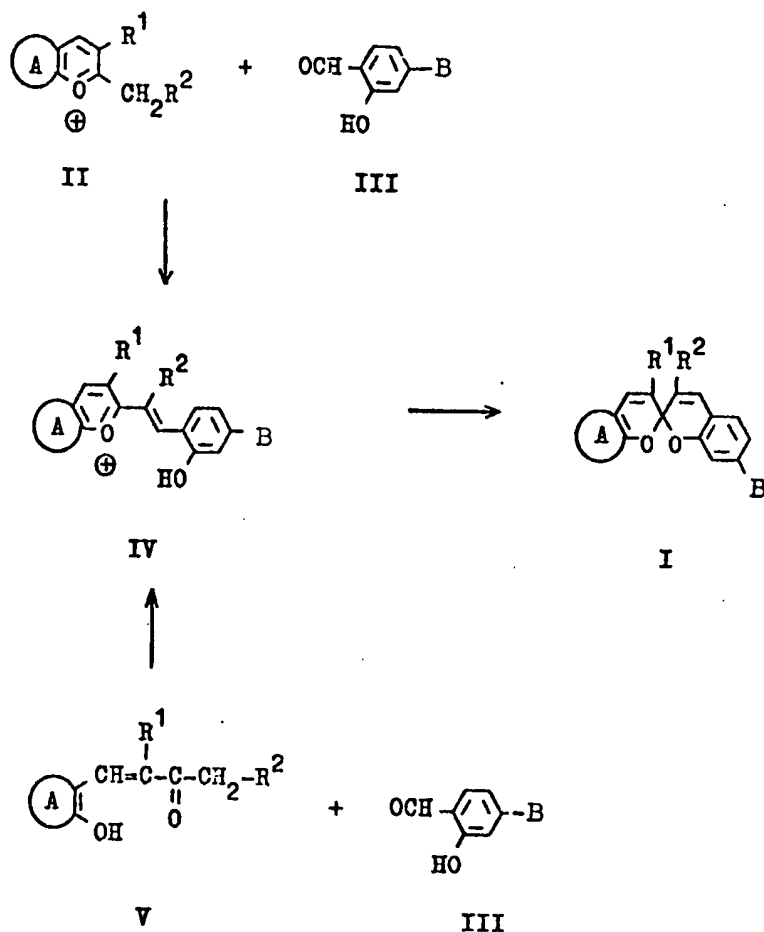
Besonders bevorzugte Farbbildner sind z.B.:



Die Synthese der Farbbildner erfolgt nach dem folgenden Reaktionsschema in an sich bekannter Weise durch Cyclisierung der o-Hydroxy<sup>1</sup>-aryl-styryl-verbindungen der Formel IV. Letztere werden z.B. durch Kondensation von Benzopyryliumsalzen der Formel II mit N-substituierten p-Aminosalicylaldehyden der Formel III erhalten. Die Verbindungen der Formel IV können auch durch Umsetzung der Chalkone der Formel V mit Aldehyden der Formel III nach dem folgenden Schema in an sich bekannter Weise hergestellt werden:



2737207



Die Kondensation erfolgt zweckmäßigerweise in inerten organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden Carbonsäureamiden, Kohlenwasserstoffen oder Acetonitril, gegebenenfalls in Gegenwart saurer oder basischer Kondensationsmittel, wie Zinkchlorid, Phosphorsäure, Chlorwasserstoff, Toluolsulfonsäure, Borsäure, Pyridin, Piperidin, Triäthylamin, Ammoniumacetat unter üblichen Kondensationsbedingungen.

909809/0205

2737207

In der Regel wird die Kondensation bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120°C ausgeführt.

Der Ringschluß zum Pyrandervivat kann zusammen mit der Kondensation oder anschließend an diese im selben oder in einem getrennten Arbeitsgang, gegebenenfalls in Gegenwart von Basen, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Natrium- oder Kaliumcarbonat, Natrium- oder Kaliumacetat, Ammoniak, aliphatischen Aminen, Pyridin, in üblicher Weise durchgeführt werden. Die aus dieser Lösung sich abscheidenden kristallisierten Spirodipyranyverbindungen sind dann direkt oder nach einer Reinigung z.B. durch Umkristallisieren oder Umfällen als Farbbildner für Kopierverfahren verwendbar.

Für die Herstellung der Verbindungen (IV) kommen als Ausgangsverbindungen der Formeln II, III und V z.B. in Betracht:

a) Pyryliumsalze der Formel II in Form ihrer Chloride, Perchlorate, Tetrafluorborate, Tetrachloroferrate, Trichlorozinkate:

2,3-Dimethyl-benzopyryliumsalz,  
2-Methyl-3-1-propyl-benzopyryliumsalz,  
2-Methyl-3-1-butyl-benzopyryliumsalz,  
2,3-Tetramethylen-benzopyryliumsalz,  
2-Methyl-3-decyl-benzopyryliumsalz,  
2-Methyl-3-1-pentyl-benzopyryliumsalz,  
2-Methyl-3-n-pentyl-benzopyryliumsalz,  
2,3-Dimethyl-6-chlor-benzopyryliumsalz,  
2-Methyl-3-äthyl-benzopyryliumsalz,

2737207

2,3-Dimethyl-6-brom-benzopyryliumsalz,  
2-Methyl-3-phenyl-benzopyryliumsalz,  
2-Methyl-3-benzyl-benzopyryliumsalz,  
2,3-Dimethyl-8-methoxy-benzopyryliumsalz,  
2,3-Dimethyl-7-methoxy-benzopyryliumsalz,  
2,3-( $\gamma$ -tert.-Butyl-tetramethylen)-benzopyryliumsalz,  
2,3-Dimethyl-8-carbomethoxy-benzopyryliumsalz,  
2,3-Dimethyl-8-carboäthoxy-benzopyryliumsalz,  
2,3-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzopyryliumsalz,  
2,3-Dimethyl-6-nitro-benzopyryliumsalz,  
2,3,6-Trimethyl-benzopyryliumsalz,  
2-Methyl-3-nonyl-benzopyryliumsalz,  
2-Methyl-3-phenäthyl-benzopyryliumsalz,  
2-Methyl-3-(4'-methylphenyl)-benzopyryliumsalz,  
2-Methyl-3-(4'-chlorphenyl)-benzopyryliumsalz,  
2,3-( $\gamma$ -n-Octyl-tetramethylen)-benzopyryliumsalz,  
2,3-( $\gamma$ -Dodecyl-tetramethylen)-benzopyryliumsalz,  
2,3-( $\gamma$ -Nonyl-tetramethylen)-benzopyryliumsalz,  
2,3-(8, $\gamma$ , $\gamma$ -Trimethyl-tetramethylen)-benzopyryliumsalz,  
2,3-Dimethyl-naphtho(2,1-b)pyryliumsalz,  
2,3-Dimethyl-7-chlor-naphtho(2,1-b)pyryliumsalz,  
2,3-Dimethyl-7-brom-naphtho(2,1-b)pyryliumsalz,  
2,3-Dimethyl-10-carbomethoxy-naphtho(2,1-b)pyryliumsalz,  
2,3-Tetramethylen-naphtho(2,1-b)pyryliumsalz,  
2,3-( $\gamma$ -tert.-butyl-tetramethylen)-naphtho(2,1-b)pyryliumsalz,  
2-Methyl-3-i-propyl-naphtho-(2,1-b)pyryliumsalz,

2737207

2-Methyl-3-i-butyl-naphtho(2,1-b)pyryliumsalz,  
2-Methyl-3-i-pentyl-naphtho(2,1-b)pyryliumsalz,  
2,3-Dimethyl-10-carboäthoxy-naphtho(2,1-b)pyryliumsalz

b) Aldehyde der Formel III:

4-N-Morpholinyl-salicylaldehyd,  
4-N-Isoindolinyl-salicylaldehyd,  
4-N-(N'-Methyl)-piperazinyl-salicylaldehyd,  
4-N-(3',5'-Dimethyl)-morpholinyl-salicylaldehyd,  
4-(N-Thiomorpholinsulfonyl)-salicylaldehyd.

c) Chalkone der Formel V:

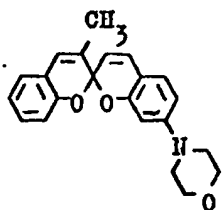
1-o-Hydroxyphenyl-2-phenyl-buten-(1)-on-(3),  
1-o-Hydroxyphenyl-2-p-tolyl-buten-(1)-on-(3),  
1-o-Hydroxyphenyl-2-p-chlorphenyl-buten-(1)-on-(3).

Die Herstellung und Isolierung der Verbindungen der Formel I wird  
in den folgenden Ausführungsbeispielen weiter erläutert. Die im  
folgenden genannten Teile beziehen sich auf das Gewicht.

2737207

## Beispiel 1

165 Teile 2,3-Dimethyl-benzopyrylium-trichlorozinkat und 105 Teile 4-N-Morpholinylsalicylaldehyd werden in 900 Teilen Methanol zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der kristalline Farbstoff wird aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch isoliert und in 500 Teilen 25 %iger Ammoniaklösung und 1000 Teilen Toluol bis zur vollständigen Auflösung gerührt. Die Toluolphase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingengt. Durch Zugabe von 250 Teilen Methanol werden aus dieser Lösung 130 Teile 3'-Methyl-7-N-morpholinyl-2,2'-spirodi-(2H-1-benzopyran) der Formel



gefällt.

Schmelzpunkt 136 bis 138 °C.

Wird eine Lösung dieser Verbindung in Mikrokapseln eingeschlossen und auf Papier als Beschichtung aufgebracht, so erhält man beim Auflegen und Beschriften auf einer sauren Nehmerschicht, wobei die Kapseln zerstört werden und deren Inhalt mit der Nehmerschicht in Berührung gebracht wird, eine intensive blaue Durchschrift.

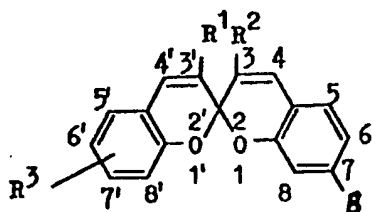
2737207

Aufgrund der sehr geringen Selbstfarbentwicklungsfähigkeit des Farbbildners erfolgt praktisch keine Farbentwicklung (Spiegelschrift) auf dem die Kapselschicht tragenden Blatt durch die aus den zerstörten Kapseln freigesetzte Farbbildnerlösung.

Diese geringe Farbbildungstendenz zeigt der Farbbildner auch beim Durchschreiben auf nicht beschichtetes Papier, wo nahezu keine Farbentwicklung erfolgt, während ein Farbbildner mit einer Diäthylamino-Gruppe anstelle des Morpholinringes eine deutlich sichtbare, blaue Durchschrift entwickelt.

Beispiele 2 bis 33

Analog den Angaben in Beispiel 1 werden Farbbildner der Formel












erhalten.

2737207











-14-

O.Z. 32 748

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	-B	Farbton
2	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	-		blau
3	CH <sub>3</sub>	H	-		blau
4	CH <sub>3</sub>	H	6'-Cl		blau
5	CH <sub>3</sub>	H	6'-Br		blau
6	CH <sub>3</sub>	H	8'-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		blau
7	CH <sub>3</sub>	H	-		blau
8	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		-		violettblau
9	$\begin{matrix} \text{C}_{14}\text{H}_{19}-(\text{tert.}) \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \end{matrix}$		-		violettblau
10	$\begin{matrix} \text{C}_{18}\text{H}_{17}(\text{n}) \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \end{matrix}$		-		violettblau









909809/0205

51






Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	-B	Farbton
11	$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{n}) \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$		-		violettblau
12	CH <sub>3</sub>	H	8'-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		blau
13	CH <sub>3</sub>	H	6'-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -(tert.)		blau
14	CH <sub>3</sub>	H	6'-NO <sub>2</sub>		violettblau
15	CH <sub>3</sub>	H	6'-CH <sub>3</sub>		blau
16	CH <sub>3</sub>	H	8'-OCH <sub>3</sub>		blau
17	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	H	-		blau
18	p-H <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	-		blau
19	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	-		blau
20	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n).	H	-		blau



2737207

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	-B	Farbton
21	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-		blau
22	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-		blau
23	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$		-		rotviolett
24	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{19}(\text{n}) \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$		-		violettblau
25	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-		blau
26	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	H	-		blau
27	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> (n)	H	-		blau
28	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	H	-		blau

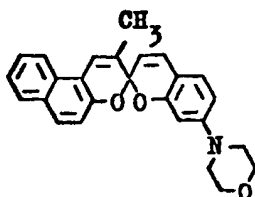
909809/0205

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	-B	Farbton
29	CH <sub>3</sub>	H	6'-CH <sub>3</sub>		blau
30	$\begin{matrix} \text{C}_9\text{H}_{19}(n) \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{matrix}$		-		violettblau
31	CH <sub>3</sub>	H	-		blau
32	1-C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	H	-		blau
33	CH <sub>3</sub>	H	-		violettblau
34	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-		blau

2737207

## Beispiel 35

19 Teile 2,3-Dimethyl-naphthopyryliumtrichlorozinkat und 11 Teile 4-N-Morpholinylsalicylaldehyd werden in 150 Teilen Alkohol zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der kristalline Farbstoff wird isoliert und wie in Beispiel 1 beschrieben in die farblose Spirodipyranform überführt. Man erhält 13 Teile des Farbbildners 3'-Methyl-7-N-morpholinyl-spiro-(2H-1-benzopyran)-2,2'-(2H)-naphtho-(2,1-b)-pyran der Formel



mit einem Schmelzpunkt von 154 bis 155 °C.

In Kontakt mit sauer reagierenden Substanzen entwickelt die Verbindung eine Blaufärbung.

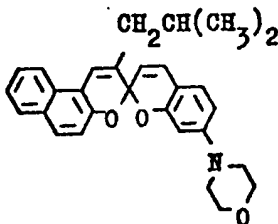
Praktisch keine Farbentwicklung erfolgt hingegen auf nicht mit Elektronenakzeptoren beschichtetem Papier. Eine vergleichsweise intensive blaugüne Farbentwicklung erhält man mit einem Farbbildner, der durch eine Diäthylaminogruppe anstelle des Morpholinringes in 7-Stellung substituiert ist.

2737207

Beispiel 36

Entsprechend den Angaben in Beispiel 34 werden 21 Teile 2-Methyl-3-i-butyl-naphthopyryliumtrichlorozinkat und 11 Teile 4-N-Morpholinylsalicylaldehyd in 300 Teilen Alkohol zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Man erhält 5 Teile 3'-i-Butyl-7-N-morpholinyl-spiro(2H-1-benzopyran)-2,2'-(2H)-naphtho-(2,1b)-pyran der Formel

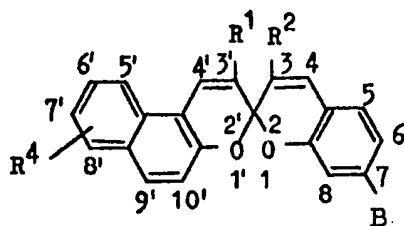


Der Farbbildner schmilzt bei 101 bis 102 °C und entwickelt mit Elektronenakzeptorsubstanzen eine blaue Färbung.

2737207










Beispiele 37 bis 45

Analog den Angaben in den Beispielen 34 und 35 werden die Farbbildner der Formel



erhalten.

Die Bedeutung der Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  und  $-B$  und die beim Kontakt mit sauer reagierenden Substanzen entwickelten Farbtöne sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	-B	Farbton
37	1-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	-		blau
38	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-		blau
39	CH <sub>3</sub>	H	7'-Cl		blau
40	CH <sub>3</sub>	H	7'-Br		blau
41	CH <sub>3</sub>	H	10'-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		blau
42	CH <sub>3</sub>	H	10'-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		blau
43	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		-		blau
44	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_9(\text{tert.}) \\   \\ \text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-} \end{matrix}$		-		blau
45	CH <sub>3</sub>	H	-		blau

BASF Aktiengesellschaft

909809/0205